

(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

(11) N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 648 453

(21) N° d'enregistrement national :

90 07478

(51) Int Cl⁸ : C 03 C 17/30.

(12) **DEMANDE DE BREVET D'INVENTION**

A1

(22) Date de dépôt : 13 juin 1990.

(30) Priorité : GB, 19 juin 1989, n° 89 14 047.9.

(43) Date de la mise à disposition du public de la
demande : BOPI « Brevets » n° 51 du 21 décembre 1990.

(60) Références à d'autres documents nationaux appa-
rentés :

(71) Demandeur(s) : GLAVERBEL, Société anonyme. — BE.

(72) Inventeur(s) : Robert Terneu ; Jean-François Thomas.

(73) Titulaire(s) :

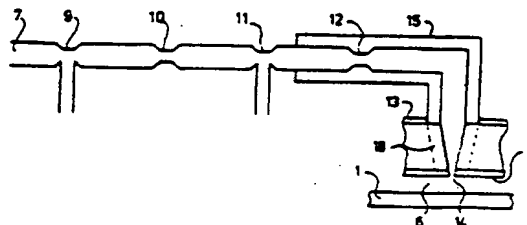
(74) Mandataire(s) : Sovitec S.A.

(54) Procédé et dispositif de formation par voie pyrolytique d'un revêtement d'oxyde sur un substrat en verre chaud.

(57) L'invention se rapporte à un procédé et à un dispositif de formation par voie pyrolytique d'un revêtement d'oxyde de silicium sur un substrat en verre chaud pendant qu'il traverse une chambre de revêtement par mise en contact, en présence d'oxygène, du substrat avec une matière formatrice de revêtement contenant du silane.

La matière formatrice de revêtement contenant du silane en phase vapeur et de l'oxygène gazeux sont mélangés intimement, par exemple au moyen d'un rétrécissement induisant de la turbulence 12, avant de pénétrer dans la chambre de revêtement 6 et d'entrer en contact avec le substrat 1.

Les revêtements d'oxyde de silicium ainsi formés peuvent être utilisés en tant que revêtements uniques sur du verre ou bien en tant qu'une des couches d'un revêtement multicouches.



FR 2 648 453 - A1

1.

Procédé et dispositif de formation par voie pyrolytique d'un revêtement d'oxyde sur un substrat en verre chaud.

La présente invention se rapporte à un procédé et à un dispositif de formation par voie pyrolytique d'un revêtement d'oxyde de silicium sur un substrat en verre chaud.

La présente invention est le résultat de recherches relatives à différents problèmes liés à la formation par voie pyrolytique de revêtements d'oxyde de silicium sur du verre. Des revêtements d'oxyde de silicium peuvent être utilisés en tant que revêtements uniques sur du verre à différentes fins, ou bien en tant qu'une des strates d'un revêtement multi-couches. Par exemple, des revêtements d'oxyde de silicium peuvent être utilisés en tant que sous-couches qui doivent être surmontées d'autres couches qui peuvent être d'un ou de plusieurs oxyde(s) différent(s) ou d'autres matières telles que des métaux, ou en tant que couches supérieures déposées au-dessus d'une ou de plusieurs sous-couches. La présence d'un revêtement d'oxyde de silicium sur du verre sodo-calcique présente l'avantage particulier d'inhiber la migration d'ions sodium du verre, que ce soit par lessivage dans le cas d'une feuille dépourvue d'autre revêtement, ou que ce soit par diffusion ou par tout autre mécanisme, dans une couche supérieure de revêtement, pendant la formation de cette couche supérieure ou au cours du temps. A titre d'exemple, on a constaté que dans la formation par voie pyrolytique d'un revêtement d'oxyde d'étain à partir de chlorure stannique sur un substrat en verre sodo-calcique, du chlorure de sodium tend à s'incorporer dans le revêtement en tant que produit de la réaction du verre avec la matière formatrice de revêtement ou ses produits de réaction, et ceci provoque du voile dans le revêtement. La présence d'une sous-couche ou d'une couche supérieure d'oxyde de silicium peut aussi avoir un effet très avantageux en réduisant des effets d'interférence inopportuns dus à des variations de l'épaisseur du revêtement total.

L'utilisation d'un silane, en particulier de SiH_4 , en tant que matière formatrice de revêtement est bien connue en soi pour former des revêtements pyrolytiques sur verre. Le silane se décompose à des températures supérieures à 400°C , et des revêtements de silicium peuvent être formés. Il est cependant difficile d'oxyder in situ un tel revêtement de silicium pour former un revêtement d'oxyde de silicium. Pour cette raison, il est préférable de faire réagir le silane directement avec l'oxygène. Afin que cette réaction se produise pour déposer de l'oxyde de silicium sur le substrat en verre plutôt que sur une quelconque partie de

2.

l'équipement de revêtement, toutes les propositions connues pour utiliser une matière formatrice de revêtement contenant du silane dans la formation d'un revêtement d'oxyde de silicium ont insisté pour que la matière formatrice de revêtement puisse se mélanger à l'oxygène uniquement à l'intérieur d'une
5 chambre de revêtement qui est ouverte sur le substrat à revêtir, à un endroit où ces matières peuvent contacter le substrat directement. Nous avons cependant découvert que ceci n'est pas favorable pour produire des revêtements d'oxyde de silicium de qualité élevée et uniforme, et en particulier, des problèmes apparaissent pour obtenir un revêtement d'épaisseur uniforme sur la largeur du substrat.

10 Un des objets de la présente invention est de réduire ces problèmes.

La présente invention se rapporte à un procédé de formation par voie pyrolytique d'un revêtement d'oxyde de silicium sur un substrat en verre chaud pendant qu'il traverse une chambre de revêtement par mise en contact, en présence d'oxygène, du substrat avec une matière formatrice de revêtement
15 contenant du silane, caractérisé en ce que la matière formatrice de revêtement contenant du silane en phase vapeur et de l'oxygène gazeux sont mélangés intimement avant de pénétrer dans la chambre de revêtement et d'entrer en contact avec le substrat.

Un procédé selon la présente invention, en raison du mélange
20 précoce des réactifs du revêtement, est très avantageux pour l'obtention d'un revêtement uniforme sur la largeur du substrat. De manière surprenante, le mélange précoce ne conduit pas à une réaction prématurée de la matière formatrice de revêtement comme le laissait supposer l'enseignement des techniques antérieures, et il est en fait favorable à la production de revêtements d'oxyde de
25 silicium de haute qualité.

De préférence, le substrat atteint la chambre de revêtement à une température d'au moins 400°C. De telles températures conviennent très bien à la formation rapide d'un revêtement d'oxyde de silicium à partir d'une matière formatrice de revêtement contenant du silane. On notera également qu'en
30 général, plus la température du verre pendant la formation du revêtement est élevée, plus la réaction de revêtement est rapide, de sorte que le rendement de l'opération de revêtement, c'est-à-dire la proportion de matière formatrice de revêtement qui est convertie en oxyde de revêtement utile, est augmentée, et pour une vitesse donnée d'avancement du ruban, il est possible, si on le désire, de
35 former un revêtement plus épais. Egalement pour cette raison, de préférence, la matière formatrice de revêtement entre pour la première fois en contact avec le verre lorsque celui-ci a une température d'au moins 650°C. Pour de nombreux

3.

usages, le verre peut avoir une température comprise entre 700°C et 750°C lorsqu'il entre pour la première fois en contact avec la matière formatrice de revêtement.

L'invention peut être utilisée pour former un revêtement d'oxyde de silicium sur des feuilles de verre prédécoupées et réchauffées, si on le désire. Cependant, lorsqu'on souhaite fabriquer du verre plat revêtu pyrolytiquement, il est préférable de procéder lorsque le verre est fraîchement formé. Agir de cette manière procure des avantages économiques parce qu'il n'est pas nécessaire de réchauffer le verre pour que les réactions de pyrolyse se produisent, ainsi que des avantages en ce qui concerne la qualité du revêtement, puisqu'on est assuré que la surface du verre vierge. Dès lors, de préférence, le mélange d'oxygène et de matière formatrice de revêtement est mis en contact avec une face supérieure d'un substrat en verre chaud constitué de verre plat fraîchement formé.

La chambre de revêtement peut par exemple être située dans ou près de l'extrémité amont d'une galerie de recuisson au travers de laquelle le ruban avance, et le ruban peut être formé dans une machine d'étrépage ou dans une chambre de flottage.

Cependant, on a trouvé que certains problèmes surviennent lorsqu'on convertit une galerie utilisée auparavant pour recuire du verre non revêtu pour former une galerie et une station de revêtement pour produire du verre revêtu. De tels problèmes surviennent en raison des conditions de températures qui peuvent être différentes pour former un revêtement pyrolytique d'une part et pour recuire à proprement parler du verre d'autre part, et en raison de contraintes d'espace disponible pour disposer une station de revêtement. Le problème est plus complexe si on désire former un revêtement multi-couches, lorsque évidemment deux ou plusieurs stations de revêtement seraient nécessaires. En outre, les réactions de revêtement ont un effet réfrigérant sur le verre; non seulement le verre est refroidi partout, mais aussi, la surface revêtue tend à être refroidie davantage que la surface non revêtue: de ce fait un régime de température différent doit souvent être établi à l'intérieur d'une galerie de recuisson équipée d'une ou de plusieurs station(s) de revêtement lorsqu'on passe de la production de verre revêtu à celle de verre non revêtu et vice-versa, et parfois même lorsqu'on opère un changement substantiel de l'épaisseur du revêtement appliqué sur le verre.

Afin de réduire ces problèmes, de préférence, le mélange d'oxygène et de matière formatrice de revêtement est mis en contact avec une face supérieure d'un substrat en verre flotté chaud pendant que le verre se trouve dans une

4.

chambre de flottage dans laquelle il est formé.

En opérant selon cette forme préférée de réalisation de l'invention et en formant le revêtement à l'intérieur de la chambre de flottage, on évite la nécessité de trouver un espace pour la station de revêtement dans ou près de l'extrémité amont de la galerie de recuisson. En outre, nous avons découvert qu'il est possible d'assurer que la température du ruban de verre quittant la chambre de flottage soit substantiellement inchangée, que le ruban soit revêtu ou non, et il n'est donc pas nécessaire de modifier le régime de température dans une galerie de recuisson lorsqu'on fait fonctionner la chambre de revêtement ou qu'on arrête son fonctionnement.

Il est assez surprenant de proposer de former un revêtement d'oxyde à l'intérieur d'une chambre de flottage. Les chambres de flottage contiennent un bain de métal fondu, constitué entièrement ou principalement d'étain, qui est assez facilement oxydable aux températures nécessaires à l'étalement du verre et à son polissage au feu, et dès lors, il est de pratique universelle de maintenir une atmosphère réductrice à l'intérieur de la chambre de flottage, parce que toute impureté superficielle du bain de métal entraînée par le ruban de verre serait une source de défauts dans le verre produit. Typiquement, une telle atmosphère contient environ 95% d'azote et environ 5% d'oxygène et est maintenue sous une légère surpression pour éviter que de l'oxygène de l'atmosphère ambiante s'infilte dans la chambre de flottage. De nombreuses recherches ont également été effectuées sur l'enlèvement des impuretés qui se forment presque toujours sur la surface du bain de métal en dépit de toutes les précautions prises pour éviter la pénétration d'oxygène dans la chambre de flottage. Il va donc à l'encontre de l'enseignement relatif à la production de verre flotté de maintenir délibérément des conditions oxydantes dans la chambre de flottage. Nous avons cependant découvert qu'il est possible de créer des conditions oxydantes à l'intérieur d'une chambre de flottage sans occasionner les problèmes attendus. Nous croyons que ceci est dû au moins en partie au fait que la matière formatrice de revêtement est mise en contact avec la dite face dans une chambre de revêtement. L'emploi d'une chambre de revêtement facilite le confinement des conditions oxydantes, de la matière formatrice de revêtement, et des produits de la réaction de revêtement, de sorte que leur effet sur le bain de métal dans la chambre de flottage peut être rendu faible ou négligeable.

Le revêtement peut être formé à tout endroit le long de la chambre de flottage en aval de l'endroit où le ruban a atteint sa largeur finale, et la position effective choisie dépendra de la température souhaitée pour initier le revêtement

5.

sur le verre. Le verre est extrait de la chambre de flottage pour passer dans la galerie de recuisson à une température qui est habituellement comprise entre 570°C et 670°C. Des températures de ruban supérieures à 570°C sont en soi appropriées pour que les réactions pyrolytiques de revêtement se produisent, de sorte que la chambre de revêtement peut en fait être disposée très près de la sortie de la chambre de flottage. Cependant, de préférence, la matière formatrice de revêtement entre en contact avec le verre à un endroit le long de la chambre de flottage tel que le verre ait une température supérieure d'au moins 50°C, et de préférence d'au moins 100°C, à la température à laquelle le verre quitterait la chambre de flottage si aucun revêtement n'y était formé. L'adoption de cette caractéristique préférée de l'invention offre l'avantage qu'il y a un laps de temps important pour que le ruban regagne la chaleur perdue pendant les réactions de revêtement de sorte que, lorsqu'il quitte la chambre de flottage, sa température n'est substantiellement pas affectée par l'opération de revêtement.

Avantageusement, la matière formatrice de revêtement entre en contact avec le verre dans une dite chambre de revêtement, qui est délimitée par le parcours du substrat et un caisson ouvert vers le bas, et en ce que la chambre de revêtement est maintenue sous aspiration substantiellement autour de la totalité de sa périphérie. Ceci contribue à éviter l'échappement de matière formatrice de revêtement et de produits de la réaction de revêtement depuis la chambre de revêtement vers l'espace environnant.

De préférence, la dite aspiration induit un écoulement entrant d'atmosphère ambiante entourant substantiellement la totalité de la périphérie de la chambre de revêtement. Ceci crée un joint pneumatique entre les conditions oxydantes à l'intérieur de la chambre de revêtement et l'atmosphère ambiante.

Dans des formes préférées de réalisation de l'invention, du silane en tant que matière formatrice de revêtement est acheminé vers la chambre de revêtement en phase vapeur dans un courant de gaz porteur substantiellement inerte et l'oxygène est introduit dans le courant de gaz porteur contenant du silane avant qu'il pénètre dans la chambre de revêtement. Tandis qu'il est essentiel lorsqu'on opère selon l'invention que l'oxygène et la matière formatrice de revêtement soient intimement mélangés avant de pénétrer dans la chambre de flottage, il est également avantageux de pouvoir contrôler le laps de temps pendant lequel ces réactifs sont mélangés avant d'entrer dans la chambre de revêtement. L'acheminement du silane vers la chambre de revêtement dans un courant de gaz porteur substantiellement inerte et l'introduction ensuite d'oxygène dans ce courant de gaz porteur permet la sélection du point où

6.

l'oxygène doit être introduit afin d'obtenir ce contrôle.

Avantageusement, de l'azote est utilisé en tant que gaz porteur substantiellement inerte. L'azote est suffisamment inerte pour le but poursuivi, et il est peu coûteux comparativement aux gaz nobles.

5 L'oxygène nécessaire peut être introduit sous forme d'oxygène pur, mais ceci augmente inutilement les coûts et, de préférence, de l'air est fourni au courant de gaz porteur pour y introduire de l'oxygène.

La matière formatrice de revêtement et/ou l'oxygène peuvent de manière appropriée être introduits dans le courant de gaz porteur au moyen d'un
10 venturi.

Dans des formes préférées de réalisation de l'invention, de la turbulence est induite dans le courant de gaz porteur pour assurer un mélange intime du gaz porteur substantiellement inerte et du silane. Une certaine quantité de turbulence peut être induite si on utilise un venturi, comme mentionné ci-dessus,
15 mais elle peut être augmentée par exemple par l'utilisation d'une conduite d'alimentation possédant un rétrécissement en aval du point d'introduction de la matière formatrice de revêtement. Un tel rétrécissement peut être asymétrique. Un mélange intime de la matière formatrice de revêtement dans le gaz porteur est assuré en induisant de la turbulence.

20 Pour des raisons similaires, avantageusement, de la turbulence est induite dans le courant de gaz porteur après qu'on y ait introduit de l'oxygène pour assurer un mélange intime de gaz porteur contenant du silane et d'oxygène.

Le débit auquel les réactifs de revêtement doivent être fournis dépend dans une certaine mesure de l'épaisseur voulue du revêtement à former et
25 de la vitesse à laquelle le substrat traverse la chambre de revêtement. De préférence, le silane en tant que matière formatrice de revêtement est introduit dans la chambre de revêtement avec une pression partielle comprise entre 0,1% et 1,5%. Une concentration dans ces limites convient pour former des revêtements compris entre environ 30nm et 240nm sur un substrat allant à une vitesse jusqu'à 20 mètres
30 par minute.

Avantageusement, pour produire du verre revêtu qui se déplace à une vitesse inférieure à environ 10 mètres par minute, le silane en tant que matière formatrice de revêtement est introduit dans la chambre de revêtement avec une pression partielle comprise entre 0,1% et 0,4%.

35 De préférence, l'oxygène est introduit dans la chambre de revêtement avec une pression partielle comprise entre 0,6% et 20%. Une concentration dans ces limites convient elle aussi pour former des revêtements d'environ 30nm à

7.

240nm sur un substrat allant à une vitesse jusqu'à 20 mètres par minute.

Pour produire du verre revêtu qui se déplace à une vitesse inférieure à environ 10 mètres par minute, il est avantageux que l'oxygène soit introduit dans la chambre de revêtement avec une pression partielle comprise entre 0,6% et 6,5%.

De préférence, des mesures sont prises pour limiter le transfert d'énergie calorifique vers la matière formatrice de revêtement pendant son déplacement vers le verre. Ceci maintient la température des réactifs de revêtement à un niveau plus bas que celui que les conditions ambiantes dicteraient par ailleurs, et contribue de plus à réduire toute tendance à une réaction prématurée.

Avantageusement, la matière formatrice de revêtement entre en contact avec le verre via au moins une fente qui s'étend, ou qui s'étendent ensemble, au-dessus d'au moins la majeure partie de la largeur du revêtement qui doit être formé sur le verre. Ceci facilite la formation d'un revêtement ayant une épaisseur uniforme sur la largeur du substrat en verre.

L'invention s'étend à un dispositif de formation par voie pyrolytique d'un revêtement d'oxyde de silicium sur une face supérieure d'un substrat en verre chaud, caractérisé en ce qu'il comprend des moyens de support pour acheminer le substrat le long d'un parcours qui passe par une chambre de revêtement délimitée par le parcours du substrat et un caisson ouvert vers le bas, des moyens pour délivrer dans la chambre de revêtement de la matière formatrice de revêtement en phase vapeur qui est prémélangée à de l'oxygène et des moyens pour aspirer hors de la chambre de revêtement de l'atmosphère contenant des produits de la réaction de revêtement et de la matière formatrice de revêtement non utilisée.

Un tel dispositif peut être construit de manière très simple afin d'obtenir un mélange précoce de l'oxygène gazeux et de la matière formatrice de revêtement avant qu'ils atteignent la chambre de revêtement. Nous avons découvert que ce mélange précoce des réactifs de revêtement en phase vapeur offre à son tour des avantages importants dans l'obtention d'un revêtement uniforme sur la largeur du substrat. De manière surprenante, le mélange précoce ne conduit pas à une réaction prématurée de la matière formatrice de revêtement comme on aurait pu s'y attendre, et il est en fait favorable à la production de revêtements de haute qualité.

Un tel dispositif peut être utilisé pour revêtir des feuilles de verre individuelles réchauffées si on le désire. En variante, ainsi que dans certaines formes préférées de réalisation de l'invention, la chambre de revêtement est disposée à l'intérieur, ou en amont, d'une galerie horizontale de recuisson

8.

alimentée en ruban de verre fraîchement formé. Ceci présente l'avantage d'éviter la nécessité d'un dispositif de réchauffement.

Cependant, on préfère généralement que le dit moyen de support soit un bain de métal fondu dans une chambre de flottage, et que la chambre de revêtement soit disposée à l'intérieur de la chambre de flottage.

Un tel dispositif présente l'avantage de simplifier la construction d'une galerie de recuisson alimentée en verre provenant de la chambre de flottage. La raison en est que pendant le temps mis par le ruban pour passer de la station de revêtement, plus loin dans la chambre de flottage et dans la galerie de recuisson, le profil de température du ruban revêtu peut retourner à un état d'équilibre qui aura été perturbé par la chaleur extraite pendant le procédé de dépôt du revêtement. De ce fait, un dispositif pour régler la température à l'intérieur de la galerie de recuisson ne doit pas tenir compte des différences entre la production de verre lorsque cette station de revêtement fonctionne ou non, de sorte que le contrôle de température à l'intérieur de la galerie peut être fortement simplifié. L'avantage de la simplification de la construction d'une galerie de recuisson qui est alimentée en verre est même plus important lorsqu'on désire produire du verre portant un revêtement multi-couches, parce que dans le cas d'une installation de production de verre préexistante, il peut simplement ne pas y avoir de place à l'extérieur de la chambre de flottage pour le nombre voulu de stations de revêtement sans reconstruction majeure de l'installation.

Avantageusement, la dite chambre de revêtement est délimitée par la parcours du substrat et un caisson ouvert vers le bas, et il existe des moyens d'aspiration substantiellement autour de la totalité de la périphérie de la chambre de revêtement. Ceci contribue à éviter l'échappement de réactifs de revêtement non utilisés et de produits de la réaction de revêtement qui pourraient avoir un effet nuisible sur le dispositif dans le voisinage de la station de revêtement.

De préférence, les dits moyens d'aspiration sont adaptés pour maintenir un écoulement vers l'intérieur de matière atmosphérique ambiante entourant substantiellement la totalité de la périphérie de la chambre de revêtement. Ceci facilite la prévention de l'échappement de matière d'en-dessous du caisson, et crée un joint pneumatique autour de la chambre de revêtement.

Avantageusement, il existe des moyens pour introduire la matière formatrice de revêtement dans un courant de gaz porteur et pour introduire ensuite l'oxygène dans le courant de gaz porteur contenant de la matière formatrice avant d'entrer dans la chambre de revêtement. Quoiqu'il soit souhaitable lorsqu'on procède selon le premier aspect de la présente invention, et même

9.

essentiel lorsqu'on procède selon le second aspect de l'invention, de fournir des moyens pour mélanger l'oxygène et le silane formateur de revêtement avant leur entrée dans la chambre de revêtement. il est également avantageux de pouvoir contrôler le laps de temps pendant lequel les réactifs sont mélangés avant d'être
5 délivrés dans la chambre de revêtement. L'acheminement du silane vers la chambre de revêtement dans un courant de gaz porteur substantiellement inerte et l'introduction ensuite d'oxygène dans ce courant de gaz porteur permet la sélection du point où l'oxygène doit être introduit afin d'obtenir ce contrôle.

De préférence, on fournit au moins un venturi pour introduire la dite
10 matière formatrice de revêtement et/ou l'oxygène gazeux dans le courant de gaz porteur. Ceci est une manière très simple d'introduire la matière respective dans le courant de gaz porteur de telle façon que la matière introduite soit mélangée à ce courant de gaz.

Dans des formes préférées de réalisation de l'invention, il existe des
15 moyens pour induire de la turbulence dans le courant de gaz porteur pour assurer un mélange intime du gaz porteur et de la matière formatrice de revêtement. De la turbulence peut être induite par exemple en utilisant une conduite d'alimentation possédant un rétrécissement en aval du point d'introduction de la matière formatrice de revêtement. Un tel rétrécissement peut être asymétrique.
20 Un mélange intime de la matière formatrice de revêtement dans le gaz porteur est assuré en induisant de la turbulence.

Pour des raisons similaires, avantageusement, il existe des moyens pour induire de la turbulence dans le courant de gaz porteur après qu'on y ait introduit de l'oxygène pour assurer un mélange intime de gaz porteur contenant la
25 matière formatrice et d'oxygène.

Avantageusement, il existe, pour introduire la matière formatrice de revêtement dans la chambre de revêtement, au moins une fente qui s'étend, ou qui s'étendent ensemble, au-dessus d'au moins la majeure partie de la largeur de la chambre de revêtement. Ceci facilite la formation d'un revêtement ayant une
30 épaisseur uniforme sur la largeur du substrat. Il peut par exemple exister une fente unique au centre du caisson, perpendiculairement au parcours du substrat.

De préférence, il existe des moyens pour limiter le transfert d'énergie calorifique vers la matière formatrice de revêtement pendant son déplacement vers la chambre de revêtement. Ceci maintient la température des réactifs de
35 revêtement à un niveau plus bas que celui que les conditions ambiantes dicteraient par ailleurs, et contribue de plus à réduire toute tendance à une réaction prématurée.

10.

Une forme préférée de réalisation de l'invention sera maintenant décrite plus en détails, à titre d'exemple et en se référant aux dessins schématiques annexés dans lesquels:

La figure 1 est une vue en coupe transversale d'un dispositif de revêtement selon l'invention, disposé dans une chambre de flottage.

La figure 2 est une coupe longitudinale du dispositif de revêtement de la figure 1.

La figure 3 est une vue schématique en plan du dispositif de revêtement, et

La figure 4 illustre l'alimentation de la chambre de revêtement en réactifs de revêtement au moyen d'une conduite d'alimentation.

Dans les dessins, un ruban 1 de verre avance le long d'un parcours également indiqué en 1 tandis qu'il est supporté par un bain de métal fondu 2 contenu à l'intérieur d'une chambre de flottage 3. Une chambre de revêtement est entourée par une paroi et une structure de toiture indiqués dans leur ensemble en 4.

La station de revêtement comprend un caisson 5 qui délimite une chambre de revêtement 6 ouverte vers le bas au-dessus du parcours du ruban, une conduite d'alimentation 7 pour amener des réactifs de revêtement dans la chambre de revêtement 6 et une cheminée 8 pour aspirer périphériquement autour de la chambre de revêtement.

La conduite d'alimentation 7 est alimentée en gaz porteur substantiellement inerte tel que de l'azote, à partir d'une source qui n'est pas représentée, et la matière formatrice de revêtement telle que du silane est introduite dans le courant de gaz porteur à un premier venturi 9. Le courant de gaz porteur et la matière formatrice dispersée s'écoulent le long de la conduite d'alimentation 7 vers un premier rétrécissement 10 qui est disposé pour communiquer de la turbulence au courant de gaz porteur pour assurer un mélange intime de gaz porteur et de matière formatrice de revêtement entraînée. Plus en aval, un second venturi 11 est disposé pour introduire de l'oxygène, par exemple en tant que constituant de l'air. Un autre rétrécissement induisant de la turbulence 12 assure le mélange intime de l'oxygène et de la matière formatrice de revêtement entraînée dans le courant de gaz porteur. Les réactifs de revêtement sont amenés par la conduite d'alimentation 7 à un bloc de contrôle d'écoulement 13 pourvu d'une fente de sortie 14 qui s'étend au travers de la majeure partie de la largeur du caisson 5.

Il convient d'amener la matière formatrice de revêtement et l'oxygène dans la conduite d'alimentation à l'extérieur de la chambre de flottage 3. A tous

11.

les endroits à l'intérieur de la chambre de flottage 3, la conduite d'alimentation est entourée d'une gaine de refroidissement 15 qui est pourvue d'une entrée d'eau de refroidissement 16 et d'une sortie 17, comme le représente la figure 1. Si on le désire, la gaine de refroidissement peut être étendue à l'intérieur du bloc de contrôle d'écoulement 13, ainsi qu'on le représente en 18 en traits interrompus dans les figures 2 et 4, de sorte que les réactifs de revêtement sont protégés contre la surchauffe jusqu'à ce qu'ils sortent par la fente 14 pour entrer en contact avec le ruban 1 dans la chambre de revêtement 6.

Comme le représente la figure 2, il convient que le caisson 5 et le bloc de contrôle d'écoulement 13 soient suspendus au toit de la chambre de flottage au moyen de tiges 19. Il est souhaitable d'utiliser des tiges filetées 19 de manière à pouvoir ajuster la hauteur de la base du caisson 5 pour obtenir un faible écartement, par exemple de 2cm ou moins, depuis le parcours du ruban 1.

Le caisson 5, la chambre de revêtement 6, et le bloc de contrôle d'écoulement 13 sont entourés d'un passage périphérique 20 via lequel les produits de la réaction de revêtement et de la matière formatrice de revêtement inutilisée avec, si on le désire, de la matière atmosphérique aspirée à l'intérieur et provenant de la chambre de flottage, peuvent être aspirés vers le haut au travers de la cheminée 8. Le caisson 5 et les parois de la chambre de revêtement 4 sont représentés pourvus de jupes périphériques 21 à la base du passage périphérique 20. Ces chemises sont de manière appropriée constituées de rideaux réfractaires flexibles réalisés par exemple en Refrasil (marque commerciale).

EXEMPLE 1

Dans une forme de réalisation pratique spécifique, pour revêtir du verre flotté avançant à une vitesse de 7 mètres par minute le long d'une chambre de flottage, la station de revêtement est disposée à un endroit le long de la chambre de flottage où le verre est à une température d'environ 700°C. La conduite d'alimentation est alimentée en azote, et du silane y est introduit sous une pression partielle de 0,25%, et de l'oxygène est introduit sous une pression partielle de 0,5% (rapport 0,5). La matière formatrice de revêtement dans son gaz porteur est acheminée le long de la conduite d'alimentation 7 pour sortir d'une fente d'environ 4mm de large sous un débit tel que la matière acheminée s'écoule entre le verre et le caisson 5, qui est situé à 15mm au-dessus du parcours du verre 1, à une vitesse d'environ 2 à 3 mètres par seconde dans les deux directions parallèles à la direction d'avancement du ruban. Le caisson 5 a une longueur dans cette direction d'environ 40cm. De la matière atmosphérique est aspirée par la cheminée 8 sous un débit tel qu'il génère un écoulement de gaz vers le haut dans

12.

le passage périphérique 20 avec une vitesse d'environ 7 à 8 mètres par seconde, et ceci provoque un écoulement continu vers l'intérieur de gaz provenant de la chambre de flottage dans la base du passage 20 autour de la totalité de la périphérie de la chambre de revêtement 6, ce qui empêche l'échappement de réactifs de revêtement ou de leurs produits de réaction vers la chambre de flottage. Evidemment, une telle aspiration extrait également des produits de la réaction de revêtement et des réactifs de revêtement non utilisés.

Le revêtement formé est constitué de dioxyde de silicium d'environ 90nm d'épaisseur. Dans une étape de revêtement ultérieure, réalisée de manière connue en soi dans une chambre de revêtement disposée près de l'extrémité amont d'une galerie de recuisson horizontale, un revêtement supérieur de SnO_2 dopé est formé en une épaisseur d'environ 500nm. Le revêtement combiné est substantiellement dépourvu de variations de couleurs indésirables dues à des effets d'interférence.

Dans des variantes de formes de réalisation du second aspect seulement de la présente invention, la station de revêtement représentée dans les dessins est disposée dans une galerie de recuisson. Dans la description des dessins, pour cette raison, les références à la chambre de flottage peuvent être remplacées par des références à une galerie de recuisson, et les références au bain de métal fondu peuvent être remplacées par des références à des rouleaux de convoyeur.

EXEMPLE 2

Dans une forme de réalisation pratique spécifique, pour revêtir du verre flotté après sa sortie de la chambre de flottage, la station de revêtement est disposée dans une galerie de recuisson où le verre est à une température d'environ 500°C, en aval d'une autre chambre de revêtement pour former une couche de SnO_2 dopé d'une épaisseur d'environ 350nm. Le caisson a une longueur d'environ 1 mètre. Des réactifs formateurs de revêtement sont introduits dans les mêmes proportions que dans l'exemple 1 afin de former une couche supérieure de dioxyde de silicium d'environ 100nm d'épaisseur. De nouveau le revêtement combiné est substantiellement dépourvu de variations de couleurs indésirables dues à des effets d'interférence.

13.

Revendications

1. Procédé de formation par voie pyrolytique d'un revêtement d'oxyde de silicium sur un substrat en verre chaud pendant qu'il traverse une chambre de revêtement par mise en contact en présence d'oxygène du substrat avec une matière formatrice de revêtement contenant du silane, caractérisé en ce
5 que la matière formatrice de revêtement contenant du silane en phase vapeur et de l'oxygène gazeux sont mélangés intimement avant de pénétrer dans la chambre de revêtement et d'entrer en contact avec le substrat.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le substrat atteint la chambre de revêtement à une température d'au moins 400°C.
- 10 3. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que la matière formatrice de revêtement entre pour la première fois en contact avec le verre lorsque celui-ci a une température d'au moins 650°C.
4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que le mélange d'oxygène et de matière formatrice de revêtement est mis en contact
15 avec une face supérieure d'un substrat en verre chaud constitué de verre plat fraîchement formé.
5. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que le mélange d'oxygène et de matière formatrice de revêtement est mis en contact avec une face supérieure d'un substrat en verre flotté chaud pendant que le verre se trouve dans
20 une chambre de flottage dans laquelle il est formé.
6. Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que la matière formatrice de revêtement entre en contact avec le verre à un endroit de la chambre de flottage tel que ce verre ait une température supérieure d'au moins 50°C, et de préférence d'au moins 100°C, à la température à laquelle le verre
25 quitterait la chambre de flottage si aucun revêtement n'y était formé.
7. Procédé selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que du silane en tant que matière formatrice de revêtement est acheminé vers la chambre de revêtement en phase vapeur dans un courant de gaz porteur substantiellement inerte, de préférence dans un courant d'azote, et l'oxygène est introduit,
30 de préférence sous forme d'air, dans le courant de gaz porteur contenant du silane avant qu'il pénètre dans la chambre de revêtement.
8. Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que de la turbulence est induite dans le courant de gaz porteur pour assurer un mélange intime du gaz porteur et du silane et après qu'on y ait introduit de l'oxygène pour
35 assurer un mélange intime de gaz porteur contenant du silane et d'oxygène.

14.

9. Procédé selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que le silane en tant que matière formatrice de revêtement est introduit dans la chambre de revêtement avec une pression partielle comprise entre 0,1% et 1,5%, et de préférence comprise entre 0,1% et 0,4%.

10. Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce que l'oxygène est introduit dans la chambre de revêtement avec une pression partielle comprise entre 0,6% et 20%, et de préférence comprise entre 0,6% et 6,5%.

11. Dispositif de formation par voie pyrolytique d'un revêtement d'oxyde de silicium sur une face supérieure d'un substrat en verre chaud, caractérisé en ce qu'il comprend des moyens de support pour acheminer le substrat le long d'un parcours qui passe par une chambre de revêtement délimitée par le parcours du substrat et un caisson ouvert vers le bas, des moyens pour délivrer dans la chambre de revêtement de la matière formatrice de revêtement en phase vapeur qui est prémélangée à de l'oxygène et des moyens pour aspirer hors de la chambre de revêtement de l'atmosphère contenant des produits de la réaction de revêtement et de la matière formatrice de revêtement non utilisée.

12. Dispositif selon la revendication 11, caractérisé en ce que la chambre de revêtement est disposée à l'intérieur, ou en amont, d'une galerie horizontale de cuisson alimentée en ruban de verre fraîchement formé.

13. Dispositif selon la revendication 12, caractérisé en ce que le dit moyen de support est un bain de métal fondu dans une chambre de flottage, et en ce que la chambre de revêtement est disposée à l'intérieur de la chambre de flottage.

14. Dispositif selon l'une des revendications 11 à 13, caractérisé en ce que la dite chambre de revêtement est délimitée par le parcours du substrat et un caisson ouvert vers le bas, et en ce qu'il comprend des moyens d'aspiration substantiellement autour de la totalité de la périphérie de la chambre de revêtement.

15. Dispositif selon l'une des revendications 11 à 14, caractérisé en ce qu'il comprend des moyens pour introduire la matière formatrice de revêtement dans un courant de gaz porteur et pour introduire ensuite l'oxygène dans le courant de gaz porteur contenant de la matière formatrice avant d'entrer dans la chambre de revêtement.

16. Dispositif selon la revendication 15, caractérisé en ce qu'il comprend des moyens pour induire de la turbulence dans le courant de gaz porteur pour assurer un mélange intime du gaz porteur et de la matière formatrice de revêtement, au moins un venturi pour introduire la dite matière formatrice de

15.

revêtement et/ou l'oxygène dans le dit courant de gaz porteur, et des moyens pour induire de la turbulence dans le courant de gaz porteur après y avoir introduit l'oxygène pour assurer un mélange intime du gaz porteur contenant la matière formatrice et d'oxygène.

5 17. Dispositif selon l'une des revendications 11 à 16, caractérisé en ce qu'il comprend, pour introduire la matière formatrice de revêtement dans la chambre de revêtement, au moins une fente qui s'étend, ou qui s'étendent ensemble, au-dessus d'au moins la majeure partie de la largeur de la chambre de revêtement.

10 18. Dispositif selon l'une des revendications 11 à 17, caractérisé en ce qu'il comprend des moyens pour limiter le transfert d'énergie calorifique vers la matière formatrice de revêtement pendant son déplacement vers la chambre de revêtement.

PL. I/2.

FIG. 1

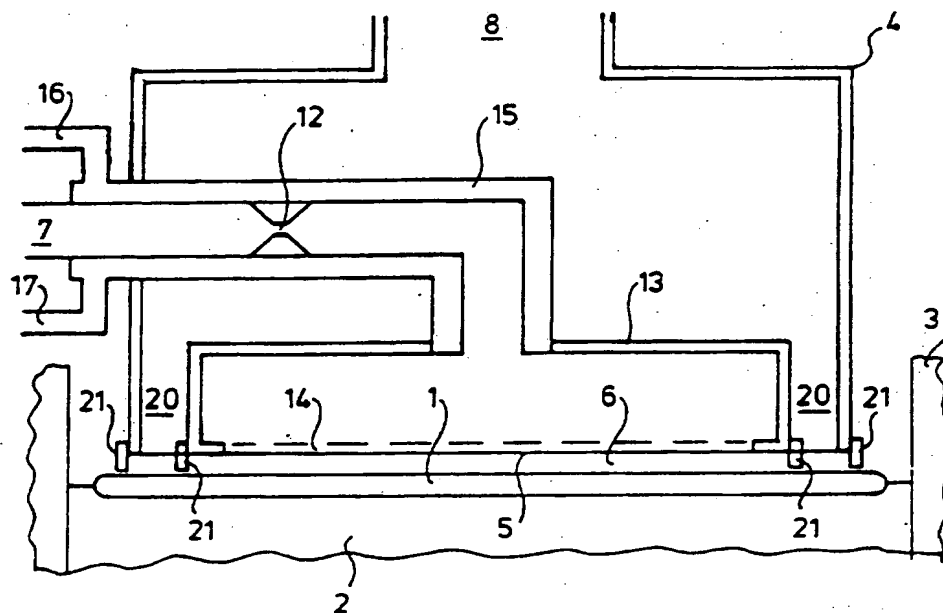
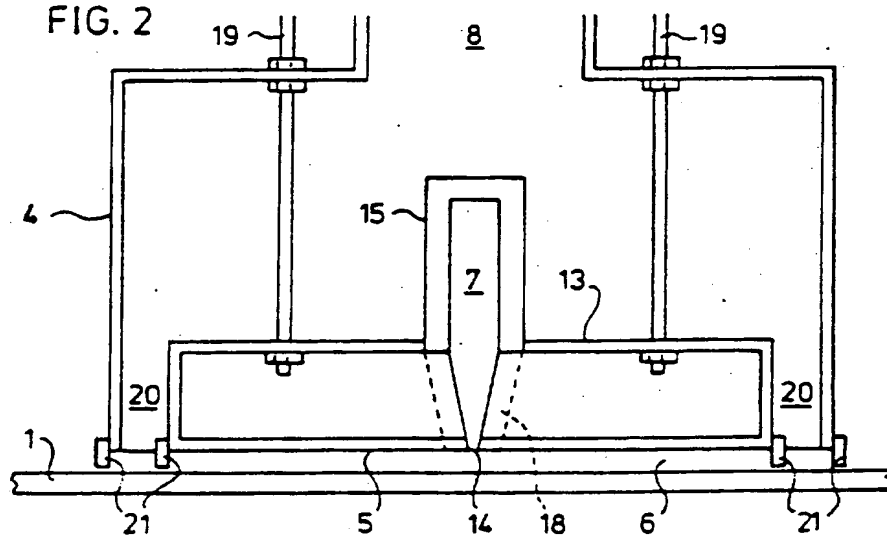


FIG. 2



PL. II, c.

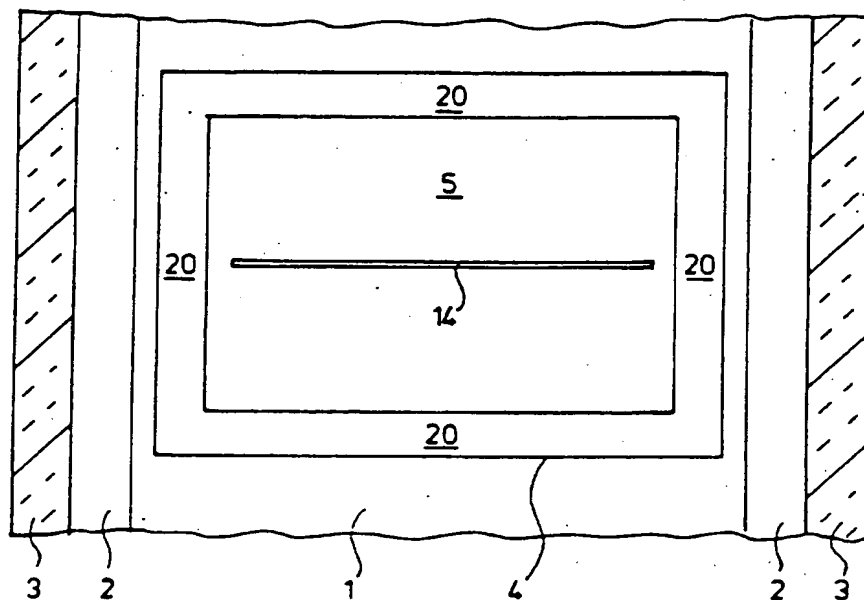


FIG. 3

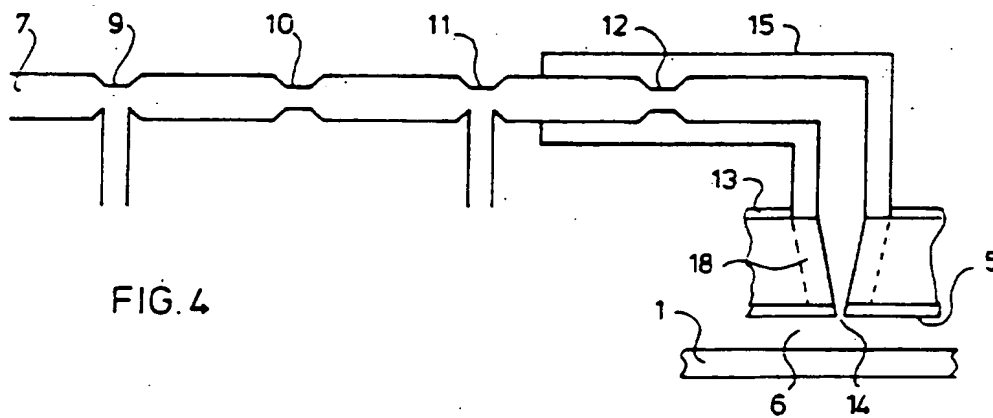


FIG. 4